

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240607001

荧光探针在食品农药残留检测中的应用研究进展

高晚霞^{1,2}, 李丽萍¹, 王静然¹, 商锦婷^{1,2*}

- (1. 江汉大学医学部武汉生物医学研究院, 武汉 430056;
2. 认知与情感障碍湖北省重点实验室, 武汉 430056)

摘要: 农药的过度使用给自然环境和人类健康造成了重大危害。各类食品中普遍存在农药残留的现象。农药残留成为食品安全的主要问题之一。因此, 开发农药残留的快速简便检测方法至关重要。近年来, 食品中农药残留检测技术发展迅速。相较于传统检测技术的检不出、检不快、检不准、操作烦琐和设备昂贵的不足, 荧光探针因具有高特异性、高灵敏度、快速响应和技术简便的特点, 在食品安全检测领域获得了广泛关注。本文介绍了常用农药的种类和荧光探针检测的 3 种主要机制, 综述了食品农药残留检测中常见 4 类荧光探针的特点、设计策略和应用效果及其优点和局限性, 并对其进行了总结和展望, 旨在为今后农药残留检测新探针的开发和该领域的未来研究方向提供有价值的参考。

关键词: 农药残留; 荧光探针; 碳量子点; 有机金属框架

Research progress on the application of fluorescent probes in the detection of pesticide residues in food

GAO Wan-Xia^{1,2}, LI Li-Ping¹, WANG Jing-Ran¹, SHANG Jin-Ting^{1,2*}

- (1. Institute of Biomedical Sciences, School of Medicine, Jiangnan University, Wuhan 430056, China;
2. Hubei Key Laboratory of Cognitive and Affective Disorders, Wuhan 430056, China)

ABSTRACT: The excessive use of pesticides has caused significant harm to the natural environment and human health. Pesticide residues in food are commonly found in various foods, making them one of the main issues in food safety. Therefore, it is crucial to develop rapid and simple methods for detecting pesticide residues. In recent years, pesticide residue detection technology in food has developed rapidly. Compared to the traditional detection techniques, which are often inadequate due to issues like low sensitivity, slow detection speed, inaccuracy, cumbersome procedures, and expensive equipment, fluorescent probes have gained extensive attention in the field of food safety detection. This is due to their high specificity, high sensitivity, rapid response, and simplicity. This paper introduced the types of commonly used pesticides and 3 kinds of main mechanisms of fluorescent probes detection. It reviewed the characteristics, design strategies, application effect, advantages, and limitation of the four common types of fluorescent probes used for pesticide residue detection in food. The article also provided a summary and outlook, aimed to offer valuable references for the development of new probes for pesticide residue detection and for future research directions in this field.

基金项目: 江汉大学校级科研项目(2021yb134)

Fund: Supported by the Research Fund of Jiangnan University (2021yb134)

*通信作者: 商锦婷, 博士, 副教授, 主要研究方向为荧光探针。E-mail: shangjinting@jhun.edu.cn

*Corresponding author: SHANG Jin-Ting, Ph.D, Associate Professor, Wuhan Institute of Biomedical Sciences, Hubei Key Laboratory of Cognitive and Affective Disorders, School of Medicine, Jiangnan University, Wuhan 430056, China. E-mail: shangjinting@jhun.edu.cn

KEY WORDS: pesticide residues; fluorescent probes; carbon quantum dots; metal-organic frameworks

0 引言

农药由于具有防治病虫害、消除杂草、提高农产品的质量和产量等功效,被广泛应用于农业生产中^[1-2]。然而,农药的过度使用或滥用,导致其在环境和食物链中累积,对人类健康构成了严重的威胁^[3-6]。长期食用含有农药残留的食物将对人体神经系统和免疫系统造成不同程度的损害,从而导致多种疾病并增加患癌风险^[3-4,7]。农药残留对孕妇的危害更大,可能导致胎儿畸形和基因突变^[8]。因此,开发农药残留的快速简便检测方法十分必要。

农药残留的传统检测方法有光谱学^[9]、色谱法^[10]和酶抑制法^[3]。其中,最常用的色谱法是高效液相色谱法、气相色谱法、液相色谱-质谱法和超临界流相色谱法^[11]。色谱法是世界上公认的权威检测法。由于具有超高的灵敏度和精确度,色谱法可以实现一个样品中进行多重检测,适用于复杂样品的分析。然而,色谱法因检测设备昂贵、操作烦琐和耗时的问题在现场快速检测中的广泛应用受到限制^[12]。目前农药残留的常用快速检测方法有乙酰胆碱酯酶抑制法、酶联免疫法和拉曼光谱法等。乙酰胆碱酯酶抑制法基于对乙酰胆碱酯酶活性的抑制效果进行检测,因此对其他农药因为原理不适用而检测不出,并且检测灵敏度低、不能定量。酶联免疫法基于抗原与抗体反应原理来检测农药,具有快速、特异性强、灵敏度高的优点,但由于农药种类多,抗体制备难度大、对于未知种类的农药检测存在盲目性。拉曼光谱法根据各种标准农药的拉曼光谱形成的数据库和判别模型来识别和检测农药,可以实时快速地检测出各种农药,但灵敏度和特异性不高。荧光探针能与待测物进行识别作用从而使荧光信号发生改变来检测待测物。荧光探针具有操作简便、响应迅速、成本低等优点,广泛应用于食品中抗生素、农药残留、生物毒素、重金属及食品腐败的检测^[3,13-15]。尽管有综述报道过农药残留检测的荧光探针的研究进展,但鲜有同时对几类检测农药残留的荧光探针进行研究。由于每类探针的结构和理化性质不同,各类探针在农药残留检测中的原理、设计策略和优缺点也各有不同,将农药残留检测的不同类别的荧光探针同时进行研究以期对于未来荧光探针的开发提供参考。

本文简要介绍了应用于食品农药残留检测的几种代表性荧光探针,并分析了每类荧光探针检测的机制及优缺点,探讨了荧光探针的构建策略,最后对农药残留检测的荧光探针的构建策略进行了总结及展望,旨在为今后农药残留检测新探针的开发和该领域的未来研究方向提供有价值的参考。

1 农药的分类和危害

农药有多种分类方法,可按来源、组成、作用方式、防治对象分类。就检测农药残留的荧光探针法来看,一类是基于酶抑制的农药残留荧光检测法,另一类是不依赖酶的农药残留荧光检测法。基于酶抑制的这类农药主要是有机磷农药(如敌百虫、敌敌畏、敌敌畏钙、二溴磷、马拉硫磷等),它们通过抑制乙酰胆碱酯酶或丁酰胆碱酯酶活性引起神经中毒^[16-17],可对儿童的中枢神经系统造成不可逆的损伤^[17]。非依赖酶这类农药包含有机硫农药、有机氨基甲酸酯类农药、有机氯杀虫剂(滴滴涕、虫必死、阿特灵、地特灵、安特灵等)、拟除虫菊酯和新烟碱类农药。这些农药中早些年使用较多的农药存在危害神经系统^[18]、致癌性^[19]、毒性作用大并难以降解^[20]的问题,但目前全球使用量最大的农药防治害虫效果好且残留量小^[21]、杀虫活性高且对哺乳动物毒性小^[22]。

2 荧光探针的检测机制

2.1 光诱导电子转移

光诱导电子转移(photoinduced electron transfer, PET)过程是在光化学作用下电子从能量供体转移到能量受体。这种转移作用只在供体和受体的近间距离发生^[23-24]。利用 PET 机制设计荧光探针必须具备以下条件: 1) 有较高的荧光量子产率的荧光团; 2) 有较强的给电子能力或较强的得电子能力的识别基团; 3) 识别基团的最高占据分子轨道或最低未占据分子轨道介于荧光团的最高占据分子轨道/最低未占据分子轨道之间^[25-26]。PET 体系由“荧光团-间隔基团-受体”构成。荧光团在光激发下与受体发生分子内电子转移,导致荧光信号改变。

基于 PET 机制设计的探针,农药的介入破坏了原有的 PET,导致荧光信号增强、猝灭或变化,这取决于参与 PET 机制的供体和受体的性质^[27-28]。MU 等^[27]合成了谷胱甘肽修饰石墨烯量子点纳米探针在乙酰胆碱酯酶体系中通过 PET 过程使探针荧光猝灭,而有机磷农药的存在因抑制乙酰胆碱酯酶的活性,破坏了 PET 过程从而使荧光再次开启,预示着该探针在农产品中有机磷农药残留检测方面具有良好的应用前景。

2.2 荧光共振能量转移

荧光共振能量转移(fluorescence resonance energy transfer, FRET)是一个受激发的荧光团能量(能量供体)通过相对较长距离的偶极-偶极作用将能量传递给邻近基态受体(能量受体)的过程^[29]。依据 FRET 机制设计荧光探针的

关键在于确保能量供体的发射光谱和受体的吸收光谱之间有一定光谱重叠,且供体和受体之间的距离要小于 10 nm。然而基于 FRET 的荧光探针设计的实际挑战在于待测物可能会改变供体和受体之间的距离或改变供体或受体的发射或吸收光谱,导致即使在没有能量转移的情况下也可能观察到能量供体的发射^[30-32],从而影响检测的灵敏度。

基于 FRET 机制设计的探针,农药通常作为 FRET 受体,在能量有效转移时引起荧光猝灭。HAO 等^[32]开发的基于荧光金属有机框架的 Nu-1000 探针可与辛硫磷之间进行 π - π 识别,发生 FRET 使荧光被有效猝灭,使辛硫磷达到了 1.65 pg/L 的超低检出限。

2.3 分子内电荷转移

分子内电荷转移(intramolecular charge transfer, ICT)是指探针的荧光团骨架两端分别连接了给电子基团和吸电子基团,因此分子内部给电子基团可向吸电子基团转移电荷。探针分子中给电子基团的给电子能力或者吸电子基团的吸电子能力越强,ICT 效应就越强,ICT 峰的波长就越长,通常情况下荧光强度也会增强^[33]。

基于 ICT 机制设计的探针,待检物与探针结合后影响了基团的给电子和吸电子能力,导致荧光信号发生改变,也使探针的量子效率随之变化。YILMAZ 等^[33]报道的 BODIPY 衍生物探针在加入草酸二氯化物后,探针原本很弱的红色荧光立刻转变为很强的橙色荧光。

2.4 其他机制

荧光探针工作的机制除了上述 3 种常见的,还有分子内过滤效应(inner filter effect, IFE)、聚集诱导淬灭(aggregation-caused quenching, ACQ)、聚集诱导发射(aggregation induced emission, AIE)等。

分子 IFE 和 FRET 一样,需要荧光团和吸收体之间的光谱重叠,但不同于 FRET 的是,IFE 是源于辐射能量转移,能量供体和受体之间没有距离要求,这个过程只影响荧光强度和波长。

ACQ 是荧光团在稀溶液中发光能力强、但在高浓度时,发光变弱甚至消失的现象。ACQ 机制可能源自高浓度时荧光团的堆积、聚集或与其他分子作用引起的猝灭。

AIE 的过程与 ACQ 截然相反。AIE 是荧光团在稀溶液中不发光,但在高浓度或聚集态时有很强发光能力的现象。AIE 机制可能是在稀溶液中动态分子内旋耗散了它们的激发态能量,而在聚集状态下分子内旋受限、分子构型变化及聚集状态导致电子态变化等综合因素的影响使该类探针在聚集态下具最佳发光效率^[34]。

3 荧光探针检测农药残留

3.1 超分子荧光探针检测农药残留

超分子有大环超分子和自主装超分子两种。大环分子

是一类具有空腔结构的分子,包括环糊精、杯芳烃、葫芦脲、柱芳烃等。大环超分子荧光探针利用大环主体分子的识别作用,将尺寸匹配的客体分子镶嵌到大环空腔内形成主客体超分子。近年来,大环超分子逐渐应用到农药检测中。尽管有大量关于荧光大环的文献报道,但鲜有直接用来进行农药检测的荧光大环^[35-37]。

用于农药检测的荧光大环超分子大多是将荧光部分附着在非荧光大环上或将两个或多个大环通过荧光基团共价连接。基于大环超分子的农药检测策略通常是利用大环分子中荧光发色团与农药的特异性识别结合,或利用农药与大环空腔的强结合能力将荧光发色团进行置换来改变荧光信号。XU 等^[38]基于以上原理构建了一个基于葫芦脲^[10]和质子化吡啶的荧光探针来检测多果定。多果定可将葫芦脲^[10]中的质子化吡啶分子置换出来,从而使吡啶在水溶液中的强荧光得以恢复。该大环超分子荧光探针依靠多果定这个简单的替代实现了荧光开启机制,能够在 $0\sim 4.0\times 10^{-5}$ mol/L 范围内实现多果定的精准检测,检出限低至 1.827×10^{-6} mol/L,并可应用于快速地检测蔬菜样品中的农药残留。

基于荧光的 AIE 和分子 IFE 的机制不同针对农药残留危害最大的两大类型—有机磷和有机氯,SHARMA 等^[39]开发的葱/过二甲基二酰胺衍生物的荧光超分子,既可通过有机磷农药 π - π 的堆积与荧光超分子作用产生紧密排列的荧光聚集物从而开启“on-on”的响应,又可通过分子 IFE 对有机氯农药开启“on-off”的模式。该探针开启了对有机磷和有机氯农药分别检测的先例,既可以很好地检测到水介质中的有机磷农药也能检测到有机氯农药^[33],尤其对有机磷具有高度选择性,检出限低至纳摩尔范围,并对实际水果样品中有机磷和有机氯农药残留的检测具有良好的灵敏度。

3.2 小分子荧光探针检测农药残留

小分子荧光探针因结构简单、灵敏度高、成本低在很多领域都有广泛应用。小分子探针种类繁多,常见的是有机分子荧光探针和金属配合物荧光探针。光学性能良好的荧光团是有机小分子荧光探针检测和分析的前提。

小分子荧光探针设计策略一般是在荧光发色团中引入特定的识别基团。由于特定的酶的活性被特定种类的农药抑制,因此农药残留检测的小分子探针主要基于酶抑制来开发^[40-41]。胆碱酯酶、乙酰胆碱酯酶、丁酰胆碱酯酶、羧酸酯酶是小分子荧光探针进行农药残留检测分析的常用酶。文献报道的绝大多数荧光探针都是靶向单一,无法实现对不同结构类型或不同作用机制的农药分子的同时检测,因此基于这种单一酶靶向的荧光检测方法的适用范围受到了很大的限制。针对这一关键挑战,GUO 等^[42]研究团队设计了一种新型多靶点荧光探针 3CP,能同时检测多种丝氨

酸水解酶, 实现了同时对多种结构类型农药的检测。基于该探针建立的酶抑制剂型的农残检测荧光方法, 对敌敌畏和西维因两种农药的检出限分别可达 1.14 $\mu\text{g/L}$ 和 240 ng/L , 并首次实现了对菊酯类农药的荧光检测, 且对生菜农药残留的检测快速有效。鉴于普遍存在的天然色素对荧光探针检测造成强烈的信号干扰, WU 等^[43]仿生设计合成了一种近红外激发的乙酰胆碱酯酶激活的荧光探针。该探针针对敌敌畏、克百威、毒死蜱和甲胺磷 4 种代表性农药的检出限分别低至为 0.0186、2.20、12.3 和 13.6 $\mu\text{g/L}$ 。更重要的是该探针实现了在不同植物色素共存的情况下对农药含量的准确测量, 并对实际样品中有机磷和氨基甲酸酯类农药的检测表现出良好的灵敏度和抗干扰能力。

小分子金属配合物探针在农药残留检测中也有着很好的表现。SUN 等^[44]基于竞争配位原理设计的 BHMH- $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 荧光探针, 对草甘膦的检出限低至 0.41 $\mu\text{mol/L}$, 并能对环境和食品样品中草甘膦进行特异性检测。

目前, AIE 的小分子荧光探针也逐渐应用于农药残留的检测。最新报道的 AIE 有机小分子 TPETPy 在加入微量三氟拉林后, 通过 PET 作用表现出超快响应(3 s)、高灵敏度和选择性, 检出限达 6.28 $\mu\text{g/L}$, 实现了实时、现场定量荧光检测^[34]。

小分子荧光探针尽管针对目标农药的检测具有强特异性和高灵敏度, 但在实际的复杂检测环境中特别是当有与目标农药的官能团相同的物质存在时, 探针与目标农药的特异性结合问题仍亟需解决。

3.3 碳量子点荧光探针检测农药残留

碳量子点(carbon quantum dots, CDs)是一类尺寸小于 10 nm 的光致发光碳纳米材料^[45]。CDs 的荧光通常被紫外光激发, 当其与特定物质结合, 荧光信号发生改变^[46-48]。由于荧光强度在一定范围内与待测物的浓度呈线性相关, CDs 有望作为检测这些物质的探针^[49-50]。由于原料丰富、合成方法简单、生物相容性好、结果呈现方式直观和检测快速等优点, CDs 在农药残留检测方面有着广阔应用前景。CDs 合成过程中掺杂氮、硼、磷、硫等元素, 可提高其荧光性能^[47]。此外, CDs 可以与金属离子或其他纳米颗粒混合来检测特定物质^[51]。CDs 在农药检测中的设计策略通常有基于酶的荧光“on-off”和基于纳米颗粒的荧光“on-off”。

基于酶的 CDs 荧光探针一种是由酶促反应引起的荧光“on-off”。CDs 的荧光被酶促反应的产物猝灭。由于农药是酶抑制剂, 农药的存在使酶促反应产物的浓度降低, 从而使 CDs 的荧光信号恢复^[52]。ZHANG 等^[53]基于此策略合成了一种可以检测大米中甲基对硫磷的碳量子点荧光探针, 检出限达 1.22 $\mu\text{g/kg}$ 。甲基对硫磷通过 IFE 作用机制使探针荧光猝灭。另一种是由酶促反应和猝灭剂反应引起的“开关”。CDs 的荧光被纳米粒子、金属离子或小聚合物分

子猝灭。酶促反应产物与猝灭剂结合导致荧光信号恢复。农药的存在破坏了酶促反应, 猝灭剂导致 CDs 的荧光再次猝灭^[54]。基于此方法 LIU 等^[55]开发的硼碳氮氧化物量子点(boron carbon oxynitride quantum dots, BCNO QDs)的荧光可被 MnO_2 猝灭, 乙酰胆碱酯酶与 MnO_2 作用使荧光恢复, 但有机磷会抑制乙酰胆碱酯酶活性从而使 MnO_2 对 BCNO QDs 荧光再次猝灭。BCNO QDs 荧光探针对于有机磷农药的检出限低至 0.03 ng/mL 。

由纳米颗粒引起的荧光“开关”过程不需要酶的参与, 纳米颗粒通过 FRET 猝灭荧光。农药可直接与纳米颗粒结合使 CDs 荧光恢复^[56]。最新报道的 CDs 可以直接与检测的吡虫啉作用, 使吡虫啉吸收 CDs 发射的荧光, 引起 FRET 效应和随后的荧光猝灭, 对吡虫啉的检出限为 0.00187 mg/kg ^[57]。基于酶的检测法依赖于农药作为酶抑制剂, 在检测结构相似的农药方面具有显著优势。相比之下, 基于纳米颗粒的方法具有更好的特异性。目前关于 CDs 发光机制还存在争议, 需要通过深入系统地研究来指导 CDs 的设计合成, 使其广泛应用于农药残留检测中。

3.4 金属有机框架材料探针检测农药残留

金属有机框架(metal-organic frame, MOF)是由过渡金属离子和有机配体自组装成的多孔材料。MOF 由于其特殊的光谱特性、大的比表面积、良好的生物相容性和稳定性, 作为一种发光探针广泛应用于检测和分析领域。

MOF 发光材料的开发策略一是利用 MOF 主体的空隙来封装客体发光荧光团, 基于此方法 WAN 等^[58]将荧光染料罗丹明 B 包埋在氨基功能化的 MOFs 中, 开发出了可快速检测草甘膦的荧光探针, 响应时间小于 1 min。在 Cu^{2+} 存在下, Lewis 与该探针相互作用导致荧光信号关闭。当加入草甘膦存时, 由于草甘膦与 Cu^{2+} 的络合及与探针的氢键作用, 信号被打开。该探针可应用于农产品(茶叶、大豆、小麦、黄瓜)的分析, 并有很好的回收率(97.93%~109.06%)。另一种策略是引入发光金属粒子(如镧系离子 Tb^{3+} 和 Dy^{3+})^[59]。ZHANG 等^[60]利用 2-甲基咪唑与 d10 电子构型的 Zn^{2+} 在水热条件下合成的 MOF 探针可检测氟虫腈, 检出限低至 0.036 $\mu\text{mol/L}$ 。该探针还可用于水、土壤和蔬菜样品中氟虫腈的检测, 具有广泛的实际应用潜力。

目前, MOF 发光材料还应用于农药残留的精确测定。最近报道的一种铝基 MOF 荧光材料能选择性识别新烟碱类杀虫剂呋虫胺^[61], 并通过 IFE 的作用机制检测呋虫胺。该 MOF 材料在呋虫胺检测中表现出超快速响应(<5 s)和超低检出限(2.3 nmol/L), 而且对土壤、水稻、蜂蜜样品、水果、蔬菜这些真实样品中呋虫胺具有良好的灵敏度。黄伦菁等^[62]将 MOF 材料中掺杂金属离子, 制备的具有高类氧化物酶催化活性的荧光探针, 对毒死蜱具有高灵敏响应, 检出限为 29.6 ng/mL , 并对茶叶样品中毒死蜱残留的检测

具有良好的回收率(103.00%~112.00%)和稳定性。

尽管 MOF 探针在农残检测中取得非常好的效果,但 MOF 合成的参数如反应时间和温度都可能对 MOF 探针在特定分析物中的作用效果产生影响。因此,MOF 探针合成参数的控制和优化可能是未来关注的一个方向。

4 结束语

相较于传统农药残留检测方法存在的检不出、检不快、检不准的问题,荧光探针在农药残留检测中取得了很好的效果。本文综述了荧光探针检测农药残留的机制,选取了几种具有代表性的荧光探针,包括超分子探针、小分子探针、碳量子点、金属有机框架荧光探针,介绍了不同类型探针的特点、检测策略和应用。荧光探针方法的都具有快速、灵敏、操作简便的优点。然而,目前的荧光探针还面临以下问题:1)这些探针大多是关闭荧光探针。关闭的荧光探针容易受到检测环境的干扰,难以保证检测准确度。这极大地限制了荧光探针在复杂环境中的实际应用。相比之下,开启式荧光探针可能更有益于环境中农药残留的检测。2)大多数荧光探针因只有一个特定的识别基团,仅能靶向地检测一种或一类农药,对食品中经常存在多种类型的农药残留需要通过不同检测探针多次检测来完成。因此开发用于多重检测的荧光探针更为经济有效和更具实际应用前景。3)大多探针的检测是基于酶抑制来设计的。探针的荧光通过靶向抑制酶活性而被猝灭。然而环境 pH、温度和金属离子等都能影响酶的活性甚至会抑制酶活性,引起荧光猝灭。这意味着荧光探针的开发要关注抗干扰能力。

综上所述,开发出能够有效检测农药残留的实用荧光探针仍面临巨大挑战。然而,鉴于各种类型荧光材料的特点,可以尝试综合各自的优点来实现精准检测、多重检测和抗干扰检测,从而满足食品安全检测的现实需求。本综述希望能为今后开发出更为经济有效和广泛应用潜力的农药残留检测方法提供有价值的参考。

参考文献

- [1] TUDI M, DANIEL RH, WANG L, *et al.* Agriculture development, pesticide application and its impact on the environment [J]. *Int J Environ Res Public Health*, 2021, 18(3): 1112.
- [2] YALAMALLE V, TOMAR B, KUMAR A, *et al.* Seed soak method for application of plant protectants for increasing pesticide use efficiency, healthy crop and higher yield in garlic (*Allium sativum* L.) [J]. *Sci Hortic*, 2019, 257: 108703.
- [3] HUANG Y, ZHAI J, LIU L, *et al.* Recent developments on nanomaterial probes for detection of pesticide residues: A review [J]. *Anal Chim Acta*, 2022, 1215: 339974.
- [4] RANI L, THAPA K, KANOJIA N, *et al.* An extensive review on the consequences of chemical pesticides on human health and environment [J]. *J Clean Prod*, 2021, 283: 124657.
- [5] NARENDERAN ST, MEYYANATHAN SN, BABU B. Review of pesticide residue analysis in fruits and vegetables. Pre-treatment, extraction and detection techniques [J]. *Food Res Int*, 2020, 133: 109141.
- [6] ALENGEBAWY A, ABDELKHALEK ST, QURESHI SR, *et al.* Heavy metals and pesticides toxicity in agricultural soil and plants: Ecological risks and human health implications [J]. *Toxics*, 2021, 9(3): 42.
- [7] MATICH EK, LARYEA JA, SEELY KA, *et al.* Association between pesticide exposure and colorectal cancer risk and incidence: A systematic review [J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2021, 219: 112327.
- [8] HE X, TU Y, SONG Y, *et al.* The relationship between pesticide exposure during critical neurodevelopment and autism spectrum disorder: A narrative review [J]. *Environ Res*, 2022, 203: 111902.
- [9] SAMSIDAR A, SIDDIQUEE S, SHAARANI SM. A review of extraction, analytical and advanced methods for determination of pesticides in environment and foodstuffs [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2018, 71: 188–201.
- [10] TANKIEWICZ M, BERG A. Improvement of the QuEChERS method coupled with GC-MS/MS for the determination of pesticide residues in fresh fruit and vegetables [J]. *Microchem J*, 2022, 181: 107794.
- [11] HUANG Y, SHI T, LUO X, *et al.* Determination of multi-pesticide residues in green tea with a modified QuEChERS protocol coupled to HPLC-MS/MS [J]. *Food Chem*, 2019, 275: 255–264.
- [12] WAHAB S, MUZAMMIL K, NASIR N, *et al.* Advancement and new trends in analysis of pesticide residues in food: A comprehensive review [J]. *Plants*, 2022, 11(9): 1106.
- [13] XIAO HB, LI P, TANG B. Recent progresses in fluorescent probes for detection of polarity [J]. *Coord Chem Rev*, 2021, 427: 213582.
- [14] CHU H, YANG L, YU L, *et al.* Fluorescent probes in public health and public safety [J]. *Coordin Chem Rev*, 2021, 449: 214208.
- [15] HE S, ZHANG S, ZHAO X, *et al.* Highly selective NIR fluorescent probe for acetylcholinesterase and its application in pesticide residues detection [J]. *Chin Chem Lett*, 2022, 33(9): 4233–4237.
- [16] FURLONG MA, HERRING A, BUCKLEY JP, *et al.* Prenatal exposure to organophosphorus pesticides and childhood neurodevelopmental phenotypes [J]. *Environ Res*, 2017, 158: 737–747.
- [17] LOCKRIDGE O, SCHOPFER LM. Organophosphorus toxicants, in addition to inhibiting acetylcholinesterase activity, make covalent adducts on multiple proteins and promote protein crosslinking into high molecular weight aggregates [J]. *Chem Biol Interact*, 2023, 1: 110460.
- [18] LIU CY, LIU ZH, FANG YY, *et al.* Exposure to dithiocarbamate fungicide maneb *in vitro* and *in vivo*: Neuronal apoptosis and underlying mechanisms [J]. *Environ Int*, 2023, 171: 107696.
- [19] JUNG S, KIM S, KIM I, *et al.* Risk assessment of ethyl carbamate in alcoholic beverages in Korea using the margin of exposure approach and cancer risk assessment [J]. *Food Control*, 2021, 124: 107867.
- [20] ASHESH A, SINGH S, LINTHOINGAMBI D, *et al.* Organochlorine pesticides in multi-environmental matrices of India: A comprehensive review on characteristics, occurrence, and analytical methods [J]. *Microchem J*, 2022, 177: 107306.
- [21] TANG W, WANG D, WANG J, *et al.* Pyrethroid pesticide residues in the global environment: An overview [J]. *Chemosphere*, 2018, 191: 990–1007.

- [22] ZHANG X, HUANG Y, CHEN WJ, *et al.* Environmental occurrence, toxicity concerns, and biodegradation of neonicotinoid insecticides [J]. *Environ Res*, 2023, 218: 114953.
- [23] RATHER SR, SCHOLLES GD. From fundamental theories to quantum coherences in electron transfer [J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 141(2): 708–722.
- [24] KIM H, CHOI HS, EOM JB, *et al.* Mini-platform for off-on near-infrared fluorescence imaging using peptide-targeting ligands [J]. *Bioconjugate Chem*, 2020, 31(3): 721–728.
- [25] NIU H, LIU J, O'CONNOR HM, *et al.* Photoinduced electron transfer (PeT) based fluorescent probes for cellular imaging and disease therapy [J]. *Chem Soc Rev*, 2023, 52(7): 2322–2357.
- [26] PAUL S, DAGA P, DEY N. Exploring various photochemical processes in optical sensing of pesticides by luminescent nanomaterials: A Concise discussion on challenges and recent advancements [J]. *ACS Omega*, 2023, 8(47): 44395–44423.
- [27] MU XQ, WANG D, MENG LY, *et al.* Glutathione-modified graphene quantum dots as fluorescent probes for detecting organophosphorus pesticide residues in *radix angelica sinensis* [J]. *Spectrochim Acta A*, 2023, 286: 122021.
- [28] GARIMELL LBVS, DHIMAN TK, KUMAR R, *et al.* One-step synthesized ZnO np-based optical sensors for detection of aldicarb via a photoinduced electron transfer route [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(6): 2552–2560.
- [29] SAINI S, SRINIVAS G, BAGCHI B. Distance and orientation dependence of excitation energy transfer: From molecular systems to metal nanoparticles [J]. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 1817–1832.
- [30] RODRIGUES ACM, BARBIERI MV, CHINO M, *et al.* A FRET approach to detect paraoxon among organophosphate pesticides using a fluorescent biosensor [J]. *Sensors*, 2022, 22(2): 561.
- [31] YU Y, YE S, SUN Z, *et al.* A fluorescent aptasensor based on gold nanoparticles quenching the fluorescence of rhodamine B to detect acetamiprid [J]. *RSC Adv*, 2022, 12(54): 35260–35269.
- [32] HAO W, HUANG G, JIANG G, *et al.* Direct phoxim sensing based on fluorescent metal-organic framework of Nu-1000 induced FRET [J]. *Food Biosci*, 2023, 55: 102967.
- [33] YILMAZ MD, KOCAK HS, KARA HK. A BODIPY-based ICT probe for ratiometric and chromo-fluorogenic detection of hazardous oxalyl chloride [J]. *Spectrochim Acta Part A: Mol Biomol Spectrosc*, 2023, 284: 121828.
- [34] LIU WJ, ZHENG P, XIA YX, *et al.* A simple AIE probe to pesticide trifluralin residues in aqueous phase: Ultra-fast response, high sensitivity, and quantitative detection utilizing a portable platform [J]. *Talanta*, 2024, 269: 125352.
- [35] SHAN PH, HU JH, LIU M, *et al.* Progress in host-guest macrocycle/pesticide research: Recognition, detection, release and application [J]. *Coord Chem Rev*, 2022, 467: 214580.
- [36] YANG LP, JIANG W. Prismarene: An emerging naphthol-based macrocyclic arene [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(37): 15794–15796.
- [37] YANG LP, WANG X, YAO H, *et al.* Naphthotubes: Macrocyclic hosts with a biomimetic cavity feature [J]. *Acc Chem Res*, 2019, 53(1): 198–208.
- [38] XU WT, LUO Y, ZHAO WW, *et al.* Detecting pesticide dodine by displacement of fluorescent acridine from cucurbit uril macrocycle [J]. *J Agric Food Chem*, 2020, 69(1): 584–591.
- [39] SHARMA P, KUMAR M, BHALLA V. “Metal-free” fluorescent supramolecular assemblies for distinct detection of organophosphate/organochlorine pesticides [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(31): 19654–19660.
- [40] RAHMAN HU, AAGHAR W, NAZIR W, *et al.* A comprehensive review on chlorpyrifos toxicity with special reference to endocrine disruption: Evidence of mechanisms, exposures and mitigation strategies [J]. *Sci Total Environ*, 2021, 755: 142649.
- [41] LU L, SU H, LIU Q, *et al.* Development of a luminescent dinuclear Ir(III) complex for ultrasensitive determination of pesticides [J]. *Anal Chem*, 2018, 90(19): 11716–11722.
- [42] GUO WY, FU YX, LIU SY, *et al.* Multienzyme-targeted fluorescent probe as a biosensing platform for broad detection of pesticide residues [J]. *Anal Chem*, 2021, 93(18): 7079–7085.
- [43] WU Z, HAO Z, CHAI Y, *et al.* Near-infrared-excitable acetylcholinesterase-activated fluorescent probe for sensitive and anti-interference detection of pesticides in colored food [J]. *Biosens Bioelectron*, 2023, 233: 115341.
- [44] SUN F, YANG L, LI S, *et al.* New fluorescent probes for the sensitive determination of glyphosate in food and environmental samples [J]. *J Agric Food Chem*, 2021, 69(43): 12661–12673.
- [45] MPLAEI MJ. Carbon quantum dots and their biomedical and therapeutic applications: A review [J]. *RSC Adv*, 2019, 9(12): 6460–6481.
- [46] DEVI P, SAIINI S, KIM KH. The advanced role of carbon quantum dots in nanomedical applications [J]. *Biosens Bioelectron*, 2019, 141: 111158.
- [47] JI C, ZHOU Y, LEBLANC RM, *et al.* Recent developments of carbon dots in biosensing: A review [J]. *ACS Sens*, 2020, 5(9): 2724–2741.
- [48] ZHANG W, ZHONG H, ZHAO P, *et al.* Carbon quantum dot fluorescent probes for food safety detection: Progress, opportunities and challenges [J]. *Food Control*, 2022, 133: 108591.
- [49] AJITH MP, PARDHIYA S, RAJAMANI P. Carbon dots: An excellent fluorescent probe for contaminant sensing and remediation [J]. *Small*, 2022, 18(15): 2105579.
- [50] LI M, CHEN T, GOODING JJ, *et al.* Review of carbon and graphene quantum dots for sensing [J]. *ACS Sens*, 2019, 4(7): 1732–1748.
- [51] ZHANG D, HAN Q, LIU W, *et al.* Au-decorated N-rich carbon dots as peroxidase mimics for the detection of acetylcholinesterase activity [J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2022, 5(2): 1958–1965.
- [52] HUANG S, YAO J, CHU X, *et al.* One-Step facile synthesis of nitrogen-doped carbon dots: A ratiometric fluorescent probe for evaluation of acetylcholinesterase activity and detection of organophosphorus pesticides in tap water and food [J]. *J Agric Food Chem*, 2019, 67(40): 11244–11255.
- [53] ZHANG RT, ZHANG LY, YU RZ, *et al.* Rapid and sensitive detection of methyl parathion in rice based on carbon quantum dots nanofluorescence probe and inner filter effect [J]. *Food Chem*, 2023, 413: 135679.
- [54] CHEN Y, QIN X, YUAN C, *et al.* Double responsive analysis of carbaryl pesticide based on carbon quantum dots and Au nanoparticles [J]. *Dyes Pigm*, 2020, 181: 108529.
- [55] LIU F, LEI T, ZHANG Y, *et al.* A BCNO QDs-MnO₂ nanosheets based fluorescence “off-on-off” and colorimetric sensor with smartphone

- detector for the detection of organophosphorus pesticides [J]. *Anal Chim Acta*, 2021, 1184: 339026.
- [56] WANG Z, YAO B, XIAO Y, *et al.* Fluorescent quantum dots and its composites for highly sensitive detection of heavy metal ions and pesticide residues: A review [J]. *Chemosensors*, 2023, 11(7): 405.
- [57] CAO C, GUO W. Carbon dots-based fluorescent probe for the detection of imidacloprid residue in leafy vegetables [J]. *Food Chem*, 2024, 435: 137578.
- [58] WAN CQ, PANG YH, FENG YH, *et al.* A ratio fluorescence sensor based on rhodamine B embedded metal-organic framework for glyphosate detection in agri- food products [J]. *Food Chem*, 2022, 394: 133446.
- [59] CHENG W, TANG X, ZHANG Y, *et al.* Applications of metal-organic framework (MOF)-based sensors for food safety: Enhancing mechanisms and recent advances [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2021, 112: 268–282.
- [60] ZHANG XN, ZHOU Y, HUANG XY, *et al.* Switchable aptamer-fueled colorimetric sensing toward agricultural fipronil exposure sensitized with affiliative metal-organic framework [J]. *Food Chem*, 2023, 407: 135115.
- [61] MIR NUD, HOSSAIN S, BISWAS S. A recyclable luminescent MOF sensor for on-site detection of insecticide dinotefuran and anti-Parkinson's drug entacapone in various environmental and biological specimens [J]. *Chem-Asian J*, 2024, 1: e202400377.
- [62] 黄伦菁, 李文静, 王政, 等. 基于卟啉金属有机框架的荧光探针检测有机磷农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(6): 93–100.
- HUANG LJ, LI WJ, WANG Z, *et al.* Detection of organophosphorus pesticide residues by the fluorescent probe based on porphyrin metal-organic framework [J]. *J Food Saf Qual*, 2024, 15(6): 93–100.

(责任编辑: 韩晓红 蔡世佳)

作者简介



高晚霞, 博士, 实验师, 主要研究方向为荧光探针。

E-mail: wanxiagao@126.com



商锦婷, 博士, 副教授, 主要研究方向为荧光探针。

E-mail: shangjinting@jhun.edu.cn